



Mineralogiczno-petrograficzna charakterystyka utworów zębry czerwonego (Na4t) występujących w rejonie otworu M-34 w wysadzie solnym Mogilno

Mineralogical and petrologic characteristic of Red Zuber (Na4t) deposits from the borehole M-34 of the Mogilno Salt Dome

Lucyna NATKANIEC-NOWAK¹, Jacek WACHOWIAK², Paweł STACH³

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; natkan@agh.edu.pl

² Geosalt – Badania i Ekspertyzy Geologiczne Złóż Soli, ul. Rzepichy 42, 30-240 Kraków; geosalt@wp.pl

³ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; stx19922@gmail.com

STRESZCZENIE

Ewaporaty solno-ilaste – zębry osadziły się w górnym permie wraz z innymi skałami solnymi, w osiowej części wschodnio-europejskiego basenu górnopermskiego i są osadami charakterystycznymi dla polskiej prowincji cechsztynu na obszarze środkowej Polski. Wskutek silnej subsydencji skały te zostały pogrzebane na głębokość kilku kilometrów i tam zostały poddane przeobrażeniom diagenetycznym i/lub metamorficznym. W wyniku tych procesów powstało wiele nowych, towarzyszących halitowi, minerałów epigenetycznych. W badanych skałach zębrych, oprócz halitu, stwierdzono minerały ilaste, naniesione do cechsztyńskiego zbiornika sedymentacyjnego z otaczającego lądu. Na podstawie analizy rentgenograficznej najdrobniejszej frakcji osadu nierozpuszczalnego w wodzie, stwierdzono występowanie illitu i chlorytu. Illit może być słabo przeobrażonym minerałem pierwotnym, natomiast chloryt jest produktem wtórnych, postsedymentacyjnych przeobrażeń geochemicznych. Wyraźny refleks od płaszczyzny $d_{hkl} = 1,54\text{Å}$ wskazuje, że jest to chloryt trioktaedryczny. Oprócz minerałów ilastych, stwierdzono występowanie kwarcu, anhydrytu, magnezytu i hematytu. Minerale te wykształcone są w formie idiomorficznych lub/i subidiomorficznych kryształów. Ich wielkość waha się od setnych części milimetra do 2 mm. W składzie chemicznym soli ilastej, wydzielonej z warstwy zębry czerwonego,

wśród oznaczonych pierwiastków zdecydowanie przeważają sód i chlor (ponad 94% wag.). Pozostałe 6% wag. stanowią: siarczan (SO₄²⁻), wapń, magnez, glin, potas, żelazo oraz w bardzo małej ilości krzemionka (SiO₂) i brom.

Słowa kluczowe: minerały solne, sole ilaste, zuber czerwony, górny perm, cechsztyń, wysad solny Mogilno.

ABSTRACT

Clayey-salt evaporites, called zubers, were deposited in the axial part of the Eastern European Zechstein (Upper Permian) basin. Zubers are the most characteristic rocks for the Polish province of Zechstein on the Polish Lowlands. As a result of strong subsidence, the rocks were buried down to the depth of several kilometers and afterwards subjected to diagenetic and metamorphic transformations. Consequently, many epigenetic minerals have developed in the presence of halite such as: anhydrite, quartz, magnesite and hematite. These minerals were developing mostly in the form of idiomorphic and/or sub-idiomorphic crystals from hundredths parts of millimeter up to 2 mm in size. In addition to halite, the main component found in zuber's rock was a clay matter, delivered into the Zechstein basin from the surrounding land. Based on the X-ray analysis of the finest water insoluble fractions, two clay minerals were identified: illite and chlorite. Illite could be

a poorly transformed primary mineral, while chlorite is a secondary one, produced during post-sedimentation geochemical transformations. A clear reflex $d_{hkl} = 1.54\text{\AA}$ indicates that it is a trioctahedral chlorite. In addition to clay minerals, the finest fraction also includes quartz, anhydrite, magnesite and hematite.

The chemical composition of clay salt, a component of the Red Zuber (Na4t) unit, is strongly dominated by sodium and chlorine among the identified elements (over 94 weight%). The remaining ca. 6 weight% includes: sulfates (SO_4^{2-}), calcium, magnesium, aluminum, potassium, iron and a small amount of silica (SiO_2) and bromo.

Key words: salt minerals, clayey salt, Red Zuber, Upper Permian, Zechstein, Mogilno salt dome.

WSTĘP

Wysad solny Mogilno leży w północno-zachodniej części niecki mogileńsko-łódzkiej, na obszarze struktury antyklinalnej Mogilna (Sokołowski, 1966; Dadlez i in., 2002), (Ryc. 1). Jednostka ta ma kształt elipsy, o wymiarach 25 km x 5 km (Drogowski, Tadych, 2006). Jej jądro tworzą dwa diapiry solne, z których jeden przebija się do powierzchni podkenozoicznej (Mizerski, 2014). Pierwotne sole cechsztyńskie zalegają

w tym rejonie na głębokości około 6000 m (Sokołowski, 1966). Obecnie, w środkowej części antykliny Mogilna, zwierciadło solne znajduje się na głębokości od 210 m do 600 m.

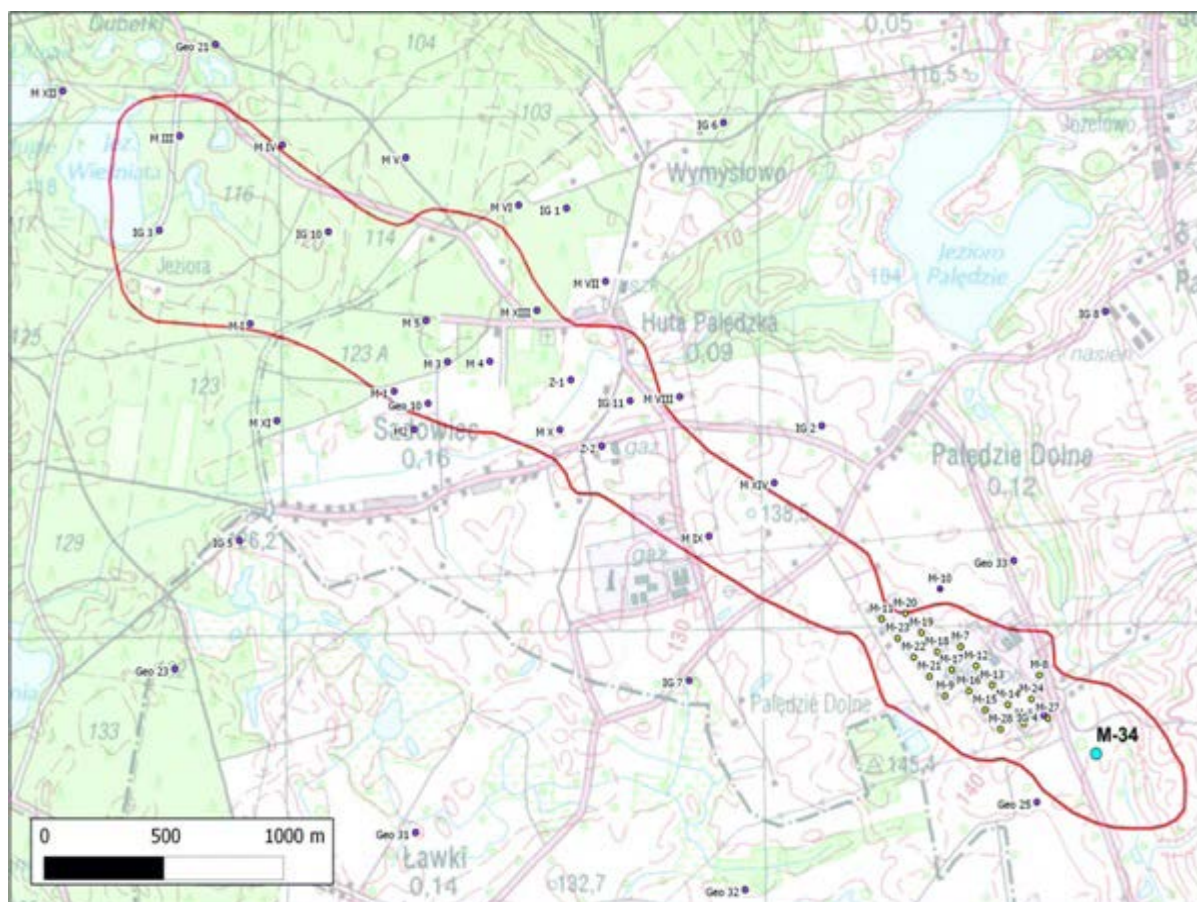
Terminem *zuber* określa się skały przejściowe pomiędzy skałami ilastymi a solą kamienną. Według przyjętej klasyfikacji skał ilasto-solnych (Stasik, 1988), utwory te zawierają od 15% do 85% wag. NaCl. Oprócz występującego w ich składzie mineralnym podstawowego składnika, jakim jest halit, skały te zawierają ponadto allogeniczne i autigeniczne minerały ilaste: chloryt, illit smektyt/illit, pałygorskit i sepiolit (Manecki, Muszyński, 2008), a także kwarc, anhydryt, magnezyt, kalcyt, dolomit, hematyt, piryt, glaukonit (Hanczke, 1969; Wachowiak, 1998; Wachowiak, Pitera, 2013).

Zubry i sole ilaste są skałami charakterystycznymi dla polskiej prowincji cechsztynu. Osadziły się wraz z innymi skałami solnymi w górnym permie na obszarze środkowej Polski. W wyniku silnej subsydencji skały te zostały pogrzebane na głębokość kilku kilometrów i tam zostały poddane metamorfizmowi regionalnemu, który spowodował ich głębokie przeobrażenie. Kolejnym etapem było wyciśnięcie skał solnych ku powierzchni, gdzie przybrały formy planantyklin i antyklin (Ślizowski, 2005). Skały zuberowe występujące na omawianym obszarze są skałami przeobrażonymi, objętymi dodatkowo wtórną mineralizacją hydrotermalną (Ślizowski,



Ryc. 1. Mapa geologiczna Polski bez utworów kenozoiku (Dadlez i in., 2002) z zaznaczoną antyklina Mogilna. Objasnienia: Pz - cechsztyń; Tk - kajper; J - jura; K₁ - kreda dolna; K_{3-t} - alb górny; Kcn+s - koniak i santon.

Fig. 1. Geological map of Poland without the Cenozoic rocks (Dadlez et al., 2002) with the Mogilno Anticline marked. Symbols: Pz - Zechstein; Tk - Keuper; J - Jurassic; K₁ - lower Cretaceous; K_{3-t} - upper Albanian; Kcn+s - Coniacian and Santonian.



Ryc. 2. Lokalizacja otworu M-34 na tle wysadu solnego „Mogilno I” (Wachowiak, Pitera, 2013).
Fig. 2. Localization of borehole no M-34 against “Mogilno I” salt dome (Wachowiak, Pitera, 2013).

2005). Nazwa „zuber czerwony” określa wydzielenie litostratygraficzne w profilu utworów cechsztynu środkowej Polski co nie oznacza, że wszystkie skały tego wydzielenia są zabarwione czerwonym pigmentem pochodzącym od tlenków (hematytu) i wodorotlenków żelaza (gethyt, lepidokrokit).

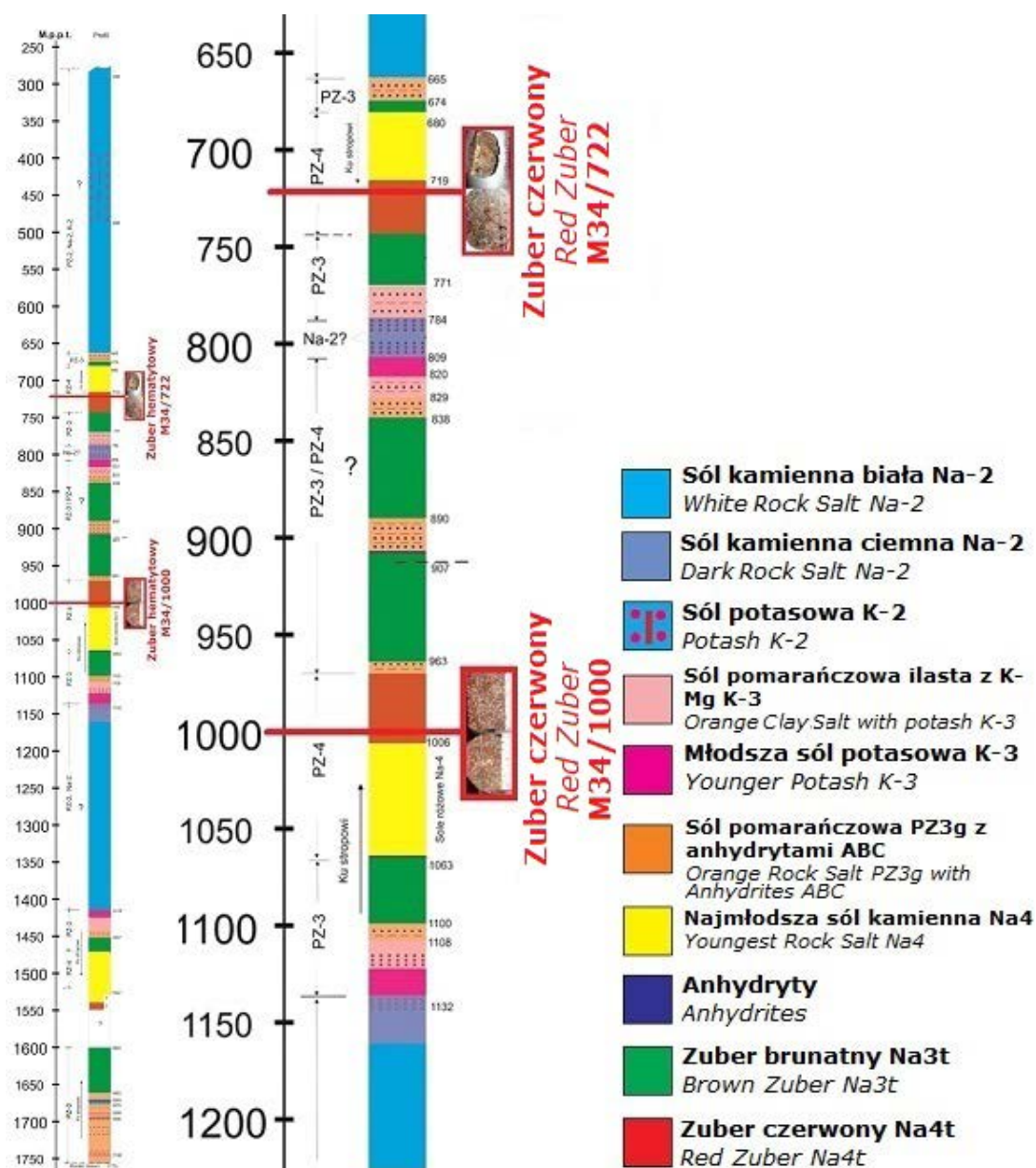
Utwory zubru czerwonego w polskich wysadach solnych (Mogilno, Kłodawa, Inowrocław), były przedmiotem wielu opracowań (m. in. Hanczke, 1969; Pawlikowski, Stasik, 1980; Wachowiak, 1998; Cebulak i in., 2003; Czapowski, Bukowski, 2002; Czapowski i in., 2002, 2003, 2006, 2008; Tomassi-Morawiec, Czapowski, 2006; Wachowiak i in., 2012; Wachowiak, Pitera, 2013). Jedną z prac traktującą o zubarach permskich jest obszerna pozycja pod redakcją Kazimierza Ślizowskiego z 2005 roku. Przedstawiono w niej m.in. charakterystykę petrologiczną skał zubrowych z Kopalni Soli „Kłodawa” oraz ocenę możliwości składowania odpadów promieniotwórczych w tej strukturze, jak i w innych polskich wysadach solnych.

Utwory zubru czerwonego zwanego również „hematytowym” oraz inne skały solne z profilu otworu M-34 złoża „Mogilno I” (Ryc. 3) były przedmiotem wcześniejszych badań (Wachowiak, Pitera 2013). Wskazują one, że występują tam zdublowane warstwy zubru czerwonego: na głębokości 719-740 m oraz w interwale głębokości 970-1006 m. W oby-

dwu interwałach wydzielenie to jest stratygraficznie niekompletne, brakuje bowiem utworów stropowych. Ponadto typowy zuber czerwony (hematytowy), zawierający il czerwono-brunatny, występuje zaledwie na kilkumetrowych odcinkach tych warstw.

PRZEDMIOT I METODY BADAŃ

Dwie próbki skał zubru czerwonego, o łącznej masie około 2 kg, zostały pobrane z rdzenia wiertniczego otworu badawczego M-34, z głębokości 722 m (próbka nr M-34/722) i 1000 m (próbka M-34/1000) (Ryc. 3). Próbkę rozdrobniono mechanicznie, a następnie z każdej z nich pobrano do badań naważkę, którą zważono na wadze technicznej z dokładnością do 0,1 g. Do specjalnego naczynia, na którym zawieszono sita, wsypano kolejno próbki ww. skał i nalano wody destylowanej tak, by woda przykryła rozkruszoną skałę. Proces ich rozpuszczania (odprowadzania NaCl) odbywał się do momentu zaniku reakcji roztworu z azotanem srebra (AgNO_3). Otrzymany z każdej próbki wyjściowej osad części nierozpuszczalnych zdekantowano, wysuszone i zważono na wadze technicznej, z dokładnością do 0,01 g. Następnie poddano go działaniu ultradźwięków, co miało na celu oczyszczenie grubszych ziaren z oblepiającej je substancji ilastej i z takiego materiału pobrano około 50 g próbki (próba uśredniona) do



Ryc. 3. Profil litostratigraficzny otworu M-34 (Wachowiak, Pitera, 2013), z zaznaczonymi miejscami poboru próbek.

Fig. 3. Lithostratigraphic section of borehole no M-34 (Wachowiak, Pitera, 2013), with sampling places.

dalszych badań analitycznych. W dalszej kolejności próbki te rozdzielano na frakcje ziarnowe za pomocą zestawu sit (> 1 mm; 1 - 0,5 mm; 0,5 - 0,25 mm; 0,25 - 0,1 mm, < 0,1 mm), po czym każdą z nich zważono i obliczono udział procentowy danej frakcji w całkowitej masie osadu nierozpuszczalnego w wodzie. Materiał poszczególnych frakcji poddano następnie obserwacjom przy użyciu lupy binokularnej SNZ-168, sprzężonej z kamerą cyfrową (pracowano przy powiększeniach x7,5; x10; x20; x30; x40; x50). Obserwacje te pozwoliły określić skład mineralny poszczególnych frakcji oraz udział procentowy poszczególnych faz mineralnych. Dokumentację fotograficzną obrazów uzyskanych z lupy binokularnej wykonano przy użyciu programu Panasis.

Najdrobniejszą frakcję, tj. < 0,1 mm, poddano badaniom XRD przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS

X'PERT PW 1729 z refleksyjnym monochromatorem grafitowym (promieniowanie CuK_α). Zakres pomiarowy wynosił $5-75^\circ 2\theta$, napięcie lampy 35 kV, prąd lampy 30 mA, prędkość obrotu licznika scyntylacyjnego $2^\circ/\text{min}$. Dyfraktometr ten znajduje się na wyposażeniu Pracowni Rentgenograficznej Laboratorium Badań Fazowych, Strukturalnych i Teksturalnych WGGiOŚ AGH. Przy interpretacji dyfraktogramów wykorzystano program X-RAYAN oraz „Tablice do identyfikacji minerałów metodą rentgenograficzną” (red. Muszyński, Gawęł, 1992).

Do badań chemicznych wytypowano fragment skały zuber czerwony z głębokości 722 m, który uprzednio roz tarto w moździerzu agatowym. Analizowano zawartość następujących jonów: Na, Cl, Ca, Mg, K, Al, Fe, Br, SO_4 , SiO_2 . Badania te zostały wykonane w Laboratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH.



Ryc. 4. Zuber czerwony; głębokość 722 m, widok ogólny. Widoczne pomarańczowe ziarna halitu oraz brunatnoczerwone agregaty substancji ilastej. Próbką M-34/722.

Fig. 4. Red Zuber; the depth of 722 m, general view. Orange grains of halite and brown-red aggregates of clay matter are observed. Sample No M-34/722.



Ryc. 5. Zuber czerwony; głęb. 1000 m (widok ogólny). Widoczne pomarańczowe ziarna halitu oraz czerwobrunatne i szarozielone skupienia ilaste. Próbką M-34/1000.

Fig. 5. Red Zuber; the depth of 1000 m, general view. Orange grains of halite and red-brown and grey-green clay assemblage are observed. Sample No M-34/1000.

WYNIKI BADAŃ

Próbka utworów zubru czerwonego nr M-34/722 makroskopowo ma zabarwienie szaro-pomarańczowo-brązowe (Ryc. 4). Tworzy ją masa solno-ilasta składająca się z drobno ziarnistego halitu oraz wymieszanego z nim iltu o barwie czerwobrunatnej. W tak zbudowanym tle skały tkwią beładnie rozmieszczone brązowopomarańczowe ziarna/kryształki halitu o wielkości od 2 mm do 10 mm oraz agregatowe skupienia substancji ilastej o barwie brunatnoczerwonej, które osiągają rozmiary od 1mm do 10 mm.

Próbka nr M-34/1000 posiada zabarwienie szaro-pomarańczowo-brunatne (Ryc. 5). W solno-ilastej masie tkwią bładopomarańczowe ziarna halitu, o rozmiarach rzędu 2-20 mm oraz skupienia minerałów ilastych, występujących w dwóch formach: jedne mają barwę czerwobrunatną o lekkim od-

cieniu fioletowym i wielkość 1-15 mm, drugie są barwy szarozielonej, o wielkości 1-8 mm.

ANALIZA GRANULOMETRYCZNA NIEROZPUSZCZALNEGO W WODZIE RESIDUUM

próbka M-34/722

masa wyjściowa: 1106,00 g

masa osadu (nierozpuszczalny w wodzie): 65,33 g

udział procentowy części nierozpuszczalnych [w % wag.]:

$$x = \frac{65,33 \text{ g}}{1106,00 \text{ g}} * 100\% = 5,91\% \text{ wag.}$$

Udział części nierozpuszczalnych w badanej próbce wynosi 5,91% wag.

próbka M-34/1000

masa wyjściowa: 779,00 g

masa osadu (nierozpuszczalny w wodzie): 193,83 g

udział procentowy części nierozpuszczalnych [w % wag.]:

$$x = \frac{193,83 \text{ g}}{779,00 \text{ g}} * 100\% = 24,88\% \text{ wag.}$$

Udział części nierozpuszczalnych w badanej próbce wynosi **24,88%** wag.

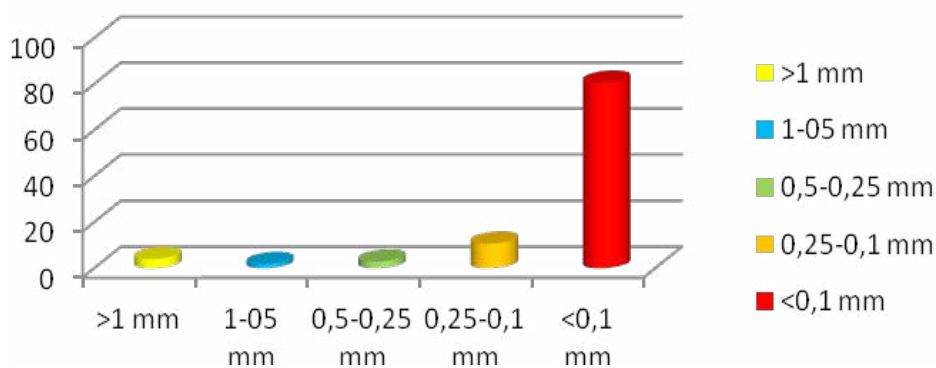
Wyniki uzyskane z badań sitowych i przeliczone na procentowy udział poszczególnych frakcji ziarnowych przedstawiono w tabeli 1 oraz na figurach 6 i 7. Daje się zauważyć duże zróżnicowanie udziału części nierozpuszczalnych pomiędzy analizowanymi próbkami zubrów, także w odniesieniu do poszczególnych frakcji. Zarówno w próbce nr M-34/722 jak i nr M-34/1000 zdecydowanie przeważa najdrobniejsza frakcja części nierozpuszczalnych, tj. <0,1 mm.

Tabela 1. Rozkład granulometryczny nierozpuszczalnego w wodzie residuum badanych próbek zubru czerwonego z otworu M-34.

Table 1. Grain size distribution of the water-insoluble residuum from analyzed Red Zuber samples from borehole no M-34.

Numer próbki	Części nierozpuszczalne (% wag.)	>1 mm (% wag.)	1-05 mm (% wag.)	0,5-0,25 mm (% wag.)	0,25-0,1 mm (% wag.)	<0,1 mm (% wag.)
M-34/722	5,91	4,0	1,78	2,9	10,66	80,66
M34/1000	24,88	24,84	5,26	4,66	8,9	56,34

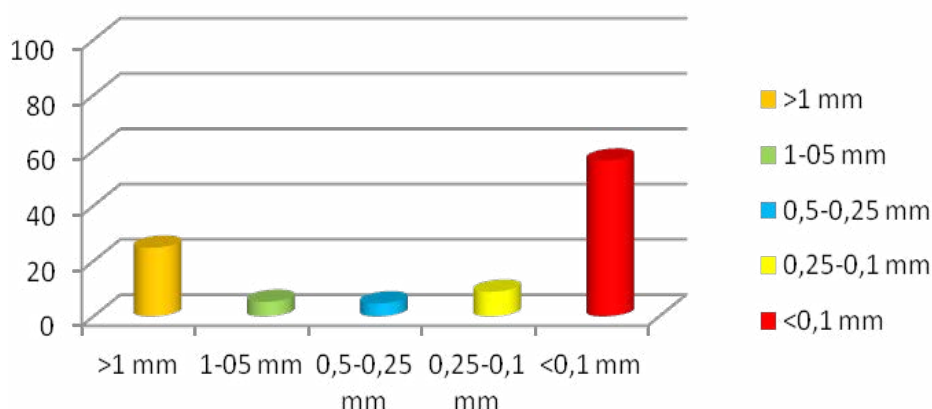
M34/722



Ryc. 6. Rozkład granulometryczny części nierozpuszczalnych w próbce nr M34/722.

Fig. 6. Grain size distribution of the water-insoluble residuum in the sample no M34/722.

M34/1000



Ryc. 7. Rozkład granulometryczny części nierozpuszczalnych w próbce nr M34/1000.

Fig. 7. Grain size distribution of the water-insoluble residuum in the sample no M34/1000.

OBSERWACJE PRZY UŻYCIU LUPY BINOKULARNEJ

Próbka nr M-34/722

Frakcja >1 mm stanowi 4% wag. części nierozpuszczalnych analizowanej próbki. Są to wyłącznie okruchy skał ilasto-węglanowo-kwarcowo-anhydrytowych.

Frakcja 1-0,5 mm - udział 1,78% wag.; materiał jest bardziej zróżnicowany pod względem składu mineralnego; około 90% obj. stanowią okruchy skał j.w., natomiast około 10% obj. tworzą ziarna kwarcu, hematytu i anhydrytu.

Frakcja 0,5-0,25 mm stanowi 2,9% wag. wyseparowanego materiału; wyraźnie maleje w nim udział okruchów skalnych (40% obj.), wzrasta natomiast ilość kwarcu (27% obj.), anhydrytu (27% obj.) i hematytu (5% obj.). Pojawiają się także węglany w ilości około 1% obj.

Frakcja 0,25-0,1 mm - udział tej frakcji wynosi 10,66% wag.; w jej składzie występuje: 35% obj. kwarcu, 30% obj. anhydrytu, 25% obj. okruchów skał oraz 10% obj. hematytu.

Frakcja <0,1 mm to największa pod względem udziału frakcja ziarnowa (80,66% wag.); makroskopowa (pod lupą) identyfikacja poszczególnych składników jest niemożliwa ze względu na zbyt małe rozmiary poszczególnych ziaren.

Próbka nr M-34/1000

Frakcja >1 mm skupia 24,84% wag. części nierozpuszczalnych, przy czym 95% obj. stanowią w niej okruchy skalne zbudowane z minerałów ilastych, kwarcu, anhydrytu i węglanów, a pozostałe 5% obj. przypada na mikrokrystaliczne agregaty anhydrytowo-kwarcowo-węglanowe.

Frakcja 1-0,5 mm - jej udział wynosi 5,26% wag., w tym 95% obj. stanowią okruchy skał j. w. a 5% obj. - kwarc.

Frakcja 0,5-0,25 mm stanowi 4,66% wag. części nierozpuszczalnych, na które składają się: okruchy skał (40% obj.), kwarc (30% obj.), anhydryt (27% obj.) oraz hematyt (3% obj.).

Frakcja 0,25-0,1 mm - jej udział to 8,9% wag. części nierozpuszczalnych, z czego: 45% obj. stanowi kwarc, 30% obj. - anhydryt, 20% wag. - okruchy skał, 4% obj. - węglany, 1% obj. - hematyt.

Frakcja <0,1 mm - materiał reprezentujący tę najdrobniejszą frakcję poddano analizie XRD, gdyż na podstawie obserwacji pod lupą binokularną nie było możliwe określenie jej składu mineralnego.

Okruchy skalne (Ryc. 8) zaobserwowane w badanych próbkach zbrów mają brunatne zabarwienie, wykazują strukturę mikrokrystaliczną i teksturę nieuporządkowaną. Zbudowane są z bardzo drobnodziarnistego materiału, charakteryzującego się różnym stopniem obtoczenia. Najczęściej zbudowane są z węglanów, kwarcu, anhydrytu i minerałów ilastych.

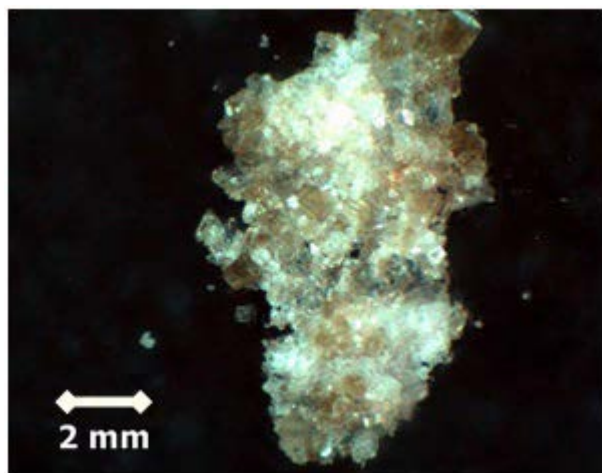
Mikrokrystaliczne agregaty (obecne tylko w próbce nr M34/1000 - Ryc. 8) mają zabarwienie białoszare, zbudowane są głównie z mikrokrystalicznego anhydrytu z niewielką domieszką kwarcu i węglanów. Niekiedy są one poprzerastane idiomorficznymi kryształami kwarcu i magnezytu (Ryc. 8a).

Kwarc występuje w postaci idiomorficznych kryształów mających formę heksagonalnego słupa zakończonych obustronnie piramidą oraz zrostów bezbarwnych lub rdzawo zabarwionych osobników (Ryc. 9 i 11).

Anhydryt ma postać idiomorficznych i hipidiomorficznych, bezbarwnych kryształów o pokroju słupkowym i tabliczkowym (Ryc. 10).

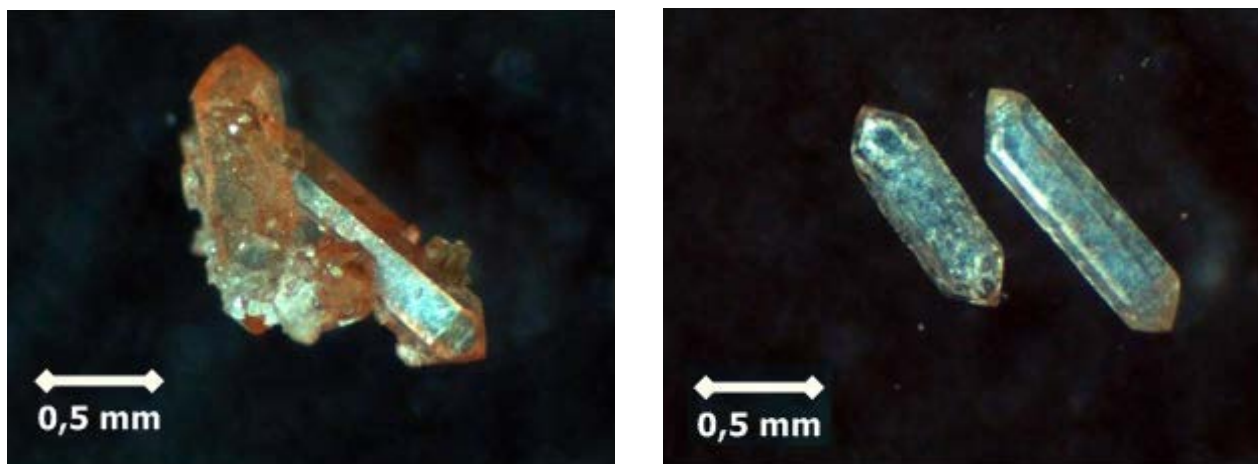
Hematyt tworzy idiomorficznie wykształcone, czarne, tabliczkowe kryształy (Ryc. 11.). Występuje także w formie idiomorficznych, czarnych i rzadziej czerwonych, cienkich blaszek.

Węglany, głównie magnezyt, występują w bardzo małych ilościach, w postaci dobrze wykształconych idiomorficznych romboedrow o jasnobrązowej barwie (Ryc. 8).



Ryc. 8. Z lewej (a): okruch skalny pochodzący z próbki M-34/722 (średnica około 15 mm). Z prawej (b): mikrokrystaliczny agregat zbudowany z kwarcu, magnezytu i anhydrytu (wielkość około 10 mm; próbka M-34/1000).

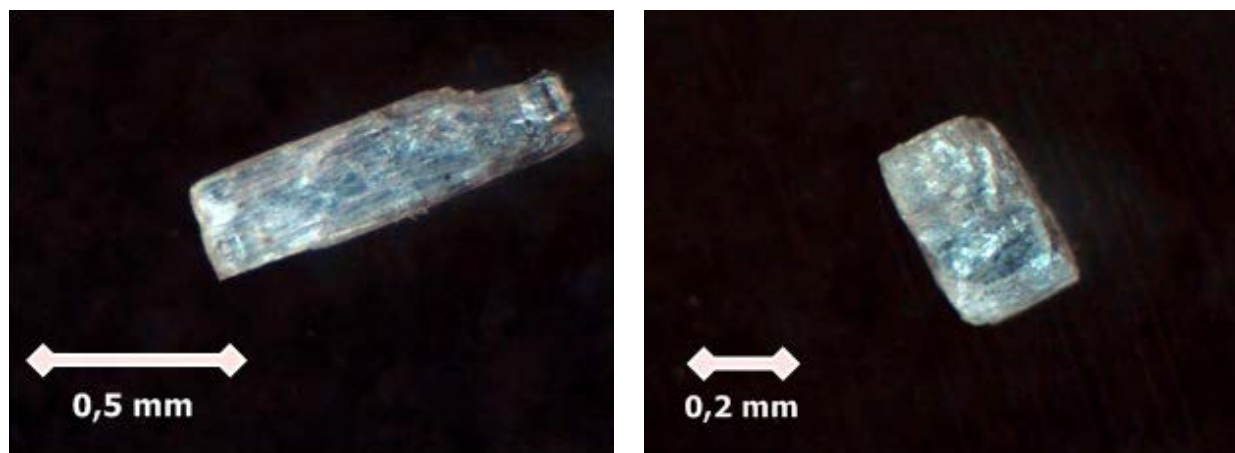
Fig. 8. Rock clast from the sample No M-34/722 (diameter around 15 mm) – left side (a). Microcrystalline aggregate composed with Quartz, Magnesite and Anhydrite (size around 10 mm; sample No M-34/1000) – right side (b).



Ryc. 9. Z lewej (a): zrost żółtobrązowych, idiomorficznych kryształów kwarcu (wielkość około 1 mm; próbka M-34/1000).

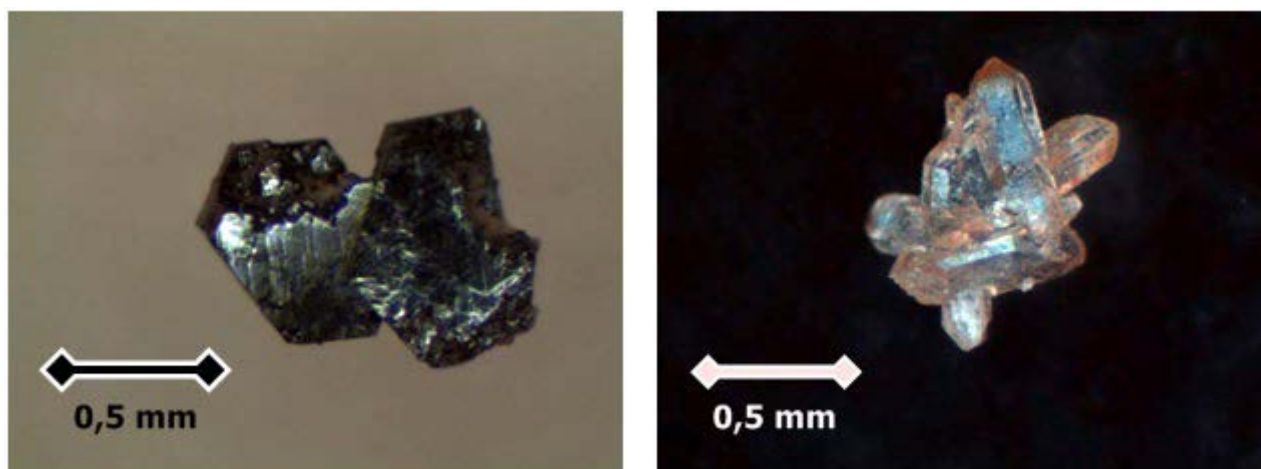
Z prawej (b): idiomorficzne, bezbarwne kryształy kwarcu (długość do 0,9 mm, średnica 0,3 mm; próbka M-34/1000).

Fig. 9. Intergrowth of idiomorphic yellow-brown crystals of Quartz (size around 1 mm; sample No M-34/1000) – left side (a).
Idiomorphic colorless crystals of Quartz (0,9 mm in length, diameter 0,3 mm; sample No M34/1000) – right side (b).



Ryc. 10. Z lewej (a): idiomorficzny kryształ anhydrytu o pokroju słupkowym (średnica około 0,3 mm, długość słupka około 0,9 mm; próbka M-34/722). Z prawej (b): idiomorficzny, tabliczkowy kryształ anhydrytu o wielkości około 0,4 mm (próbka M34/722).

Fig. 10. Idiomorphic, prismatic crystal of Anhydrite (diameter around 0,3 mm, prism length around 0,9 mm; sample No M-34/722) – left side (a).
Idiomorphic tabular crystal of Anhydrite around 0,4 mm in size (sample No M34/722) – right side (b).



Ryc. 11. Z lewej (a): zrost dwóch idiomorficznych, tabliczkowych kryształów hematytu (wielkość około

0,9 mm; próbka nr M-34/722). Z prawej (b): zrost idiomorficznych kryształów kwarcu wielkości około 0,8 mm (próbka nr M34/722).

Fig. 11. Intergrowth of two idiomorphic tabular crystal of Hematite (size around 0,9 mm; sample No M-34/722) – left side (a). Intergrowth of idiomorphic crystals of Quartz around 0,8 mm in size (sample No M34/722) – right side (b).

ANALIZA RENTGENOGRAFICZNA (XRD)

Analizie rentgenograficznej XRD poddano materiał z frakcji najdrobniejszej (< 0,1 mm), nierozpuszczalnego w wodzie residuum, wydzielonego z próbki nr M-34/1000. Wyniki badań wskazują (Tab. 2, Ryc. 12), że w składzie mineralnym tej

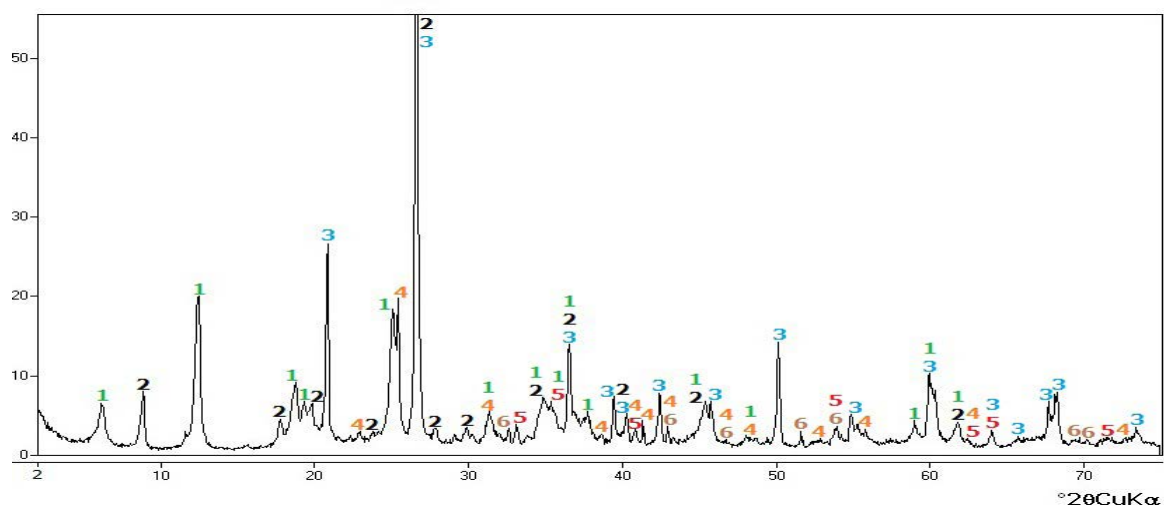
frakcji występują: chloryt, illit, kwarc, anhydryt, hematyt oraz magnezyt. Po glikolowaniu kształt krzywej rentgenograficznej nie uległ zmianie. Oznacza to, że nie występują tu mieszanopakietowe minerały ilaste, pęczniejące, typu illit/smektyt.

Tabela 2. Wyniki analizy rentgenograficznej części nierozpuszczalnych w wodzie, wydzielonych z utworów zubru czerwonego. Frakcja < 0,1 mm. Próbką nr M-34/1000. Objaśnienia: A - anhydryt, Chl - chloryt, H - hematyt, Il - illit, Mg - magnezyt, Q - kwarc.

Table 2. Results of XRD analyses of the water-insoluble residuum extracted from Red Zuber rocks. Sample No M-34/1000. Fraction < 0,1 mm. Symbols: A - Anhydrite, Chl - Chlorite, H - Hematite, Il - Illite, Mg - Magnesite, Q - Quartz.

Lp.	2 Θ	d _{hkl}	I	Faza min./ Mineral
1.	6.18	14.299	5	Chl
2.	8.82	10.027	7	Il
3.	12.41	7.133	21	Chl
4.	17.75	4.997	3	Il
5.	18.71	4.742	6	Chl
6.	19.33	4.593	1	Chl
7.	19.80	4.485	2	Il
8.	20.81	4.268	25	Q
9.	22.90	3.883	1	A
10.	23.76	3.744	1	Il
11.	25.21	3.533	18	Chl
12.	25.44	3.501	20	A
13.	26.62	3.348	100	Q, Il
14.	27.85	3.203	2	Il
15.	29.83	2.995	1	Il
16.	31.36	2.852	4	Chl, A
17.	32.58	2.748	1	Mg
18.	33.14	2.703	2	H
19.	34.82	2.576	3	Chl, Il
20.	35.48	2.530	1	Chl, H
21.	36.54	2.459	10	Q, Chl, Il
22.	37.73	2.384	2	Chl
23.	38.63	2.331	1	A
24.	39.45	2.284	6	Q
25.	40.27	2.240	3	Q, Il
26.	40.85	2.209	1	A, H

Lp.	2 Θ	d _{hkl}	I	Faza min./ Mineral
27.	41.35	2.183	2	A
28.	42.42	2.131	6	Q
29.	42.98	2.104	1	A, Mg
30.	45.32	2.001	2	Chl, Il
31.	45.78	1.982	2	Q
32.	46.77	1.942	0	A, Mg
33.	48.67	1.871	1	Chl, A
34.	50.14	1.819	14	Q
35.	51.62	1.771	2	Mg
36.	52.84	1.733	0	A
37.	53.89	1.701	2	Mg, H
38.	54.87	1.673	3	Q
39.	55.82	1.647	1	A
40.	59.01	1.565	2	Chl
41.	60.05	1.541	9	Q, Chl
42.	61.79	1.501	2	Chl, Il
43.	62.50	1.486	0	A, H
44.	64.02	1.454	2	Q, H
45.	65.71	1.421	1	Q
46.	67.69	1.384	2	Q
47.	68.23	1.375	5	Q
48.	69.44	1.353	1	Mg
49.	70.23	1.340	1	Mg
50.	71.54	1.319	1	H
51.	72.69	1.301	0	A
52.	73.46	1.289	2	Q

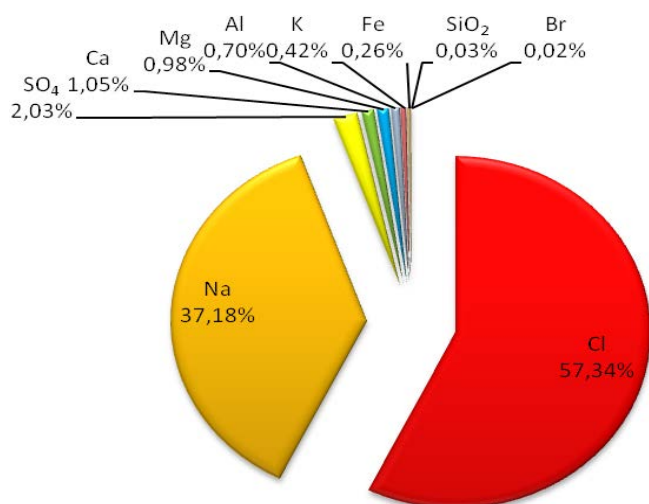


Ryc. 12. Dyfraktogram rentgenowski części nierozpuszczalnych w wodzie, frakcja < 0,1 mm. Próbkę nr M-34/1000.

Objaśnienia: 1 - chloryt; 2 - illit; 3 - kwarc; 4 - anhydryt; 5 - hematyt; 6 – magnezyt.

Fig. 12. X-Ray diffraction patterns of the water-insoluble residuum, fraction < 0,1 mm. Sample no M-34/1000.

Symbols: 1 - Chlorite; 2 - Illite; 3 - Quartz; 4 - Anhydrite; 5 - Hematite; 6 - Magnesite.



Ryc. 13. Diagram kołowy przedstawiający wyniki analizy chemicznej skały zubru czerwonego (Na4t). Próbkę nr M-34/722.

Fig. 13. Chemical analyses results of Red Zuber rock (Na4t) presented in circular diagram. Sample No M-34/722.

ANALIZA CHEMICZNA

Surową próbkę skały zubru czerwonego o dużej zawartości halitu i małym udziale części nierozpuszczalnych w wodzie (próbka nr M34/722; Ryc. 4) poddano badaniom chemicznym. Wśród oznaczonych pierwiastków (Ryc. 13) zdecydowanie przeważają sód i chlor (łącznie ponad 94% wag.). Pozostałe 6% wag. stanowią: siarczany (SO_4^{2-}), wapń, magnez, glin, potas, żelazo oraz w bardzo małej ilości, na poziomie setnych części wag. krzemionka (SiO_2) i brom.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Utwory zubru czerwonego (hematytowego, Na4t) stwierdzono w profilu otworu M-34 na głębokościach 719-740 m i 970-1006 m. Są to utwory ilowo-solne o zmiennych

proporcjach ilu do halitu. Skała posiada generalnie zabarwienie szaro-pomarańczowo-brązowe. Struktura skały jest niejednorodna i trudna do jednoznacznego zdefiniowania. Tło skały stanowi drobnoziarnista masa solno-ilasta (Ryc. 4 i 5), w której tkwią bezładnie rozmieszczone pomarańczowobrazowe monokryształy halitu o średnicy 2-20 mm oraz różnokształtne okruchy substancji ilastej wielkości 1-15 mm o strukturze mikroziarnistej o zabarwieniu czerwobrunatnym i szarzielonym. Tekstura badanych skał zubrowych jest bezładna, nieuporządkowana.

2. Czerwobrunatne zabarwienie ilu wywołuje rozproszony pigment tlenków żelaza, głównie hematytu (Fe_2O_3), co potwierdziły wyniki analizy chemicznej oraz badania rentgenograficzne (Tab. 2, Ryc. 12 i 13).

3. Zawartość nierozpuszczalnego w wodzie residuum w badanych próbkach waha się od 5,9% do 24,9% wag. Są to wartości zbliżone do wyników wcześniejszych badań mogileńskich utworów zubru czerwonego (Wachowiak, Pietera, 2013). Wyniki przedstawione w tabeli 1 oraz na figurach 6 i 7 wskazują, że zarówno w próbce nr M34/722 jak i nr M34/1000 przeważającym składnikiem ziarnowym części nierozpuszczalnych są ziarna frakcji < 0,1 mm (56-80% wag.). Udziały frakcji 0,1–1 mm w obu próbkach są zbliżone i nie przekraczają kilku procent wag. Udział frakcji najgrubszej > 1 mm jest zróżnicowany. W utworach zubru czerwonego z głębokości 722 m udział ten wynosi 4,0%, natomiast w próbce zubru z głębokości 1000 m udział frakcji najgrubszej jest znacznie wyższy i wynosi 24,8%. Jest to spowodowane dużym udziałem części nierozpuszczalnych w wodzie (24,4%), zbudowanych z twardych okruchów skał anhydryto-wo-ilasto-węglanowych.

4. W składzie mineralnym zbadanych utworów zubru czerwonego zdecydowanie dominuje halit (75-94%). Pozostałą masę skały stanowią: minerały ilaste (chloryt triokta-

edryczny -klinochlor i illit), kwarc, anhydryt, magnezyt i hematyt. Analiza XRD próbek glikolowanych jednoznacznie wykluczyła obecność faz pęczniących z grupy smektytu oraz faz mieszanopakietowych illit/smektyt. Powyższa interpretacja składu fazowego utworów zubru czerwonego pokrywa się z wynikami wcześniejszych badań, zarówno w Kłodawie (Ślizowski, 2005) jak i w Mogilnie (Wachowiak, Pitera, 2013).

5. W składzie chemicznym soli ilastej wydzielonej z warstwy zubru czerwonego (próbka nr M-34/ 722, wśród oznaczonych pierwiastków zdecydowanie przeważają sód i chlor (ponad 94% wag.). Pozostałe 6% wag. stanowią: siarczan (SO_4^{2-}), wapń, magnez, glin, potas, żelazo oraz w bardzo małej ilości krzemionka (SiO_2) i brom. Oznaczony w analizie chemicznej brom występujący w śladowych ilościach - 200 ppm nie tworzy własnego minerału, lecz występuje w postaci podstawień izomorficznych w halicie oraz w mniejszej ilości w minerałach ilastych.

6. Według przyjętej klasyfikacji skał ilasto-solnych (Stasik, 1988), próbkę zubru czerwonego z głębokości 722 m, o zawartości halitu wynoszącej 94,1% należy zaliczyć do soli ilastej, natomiast próbkę z głębokości 1000 m, o zawartości halitu 75,1% do typowego zubru.

7. Charakter petrograficzny i mineralny badanych skał zubrowych, w szczególności powszechna obecność idiomorficznie wykształconych kryształów anhydrytu, kwarcu, magnezytu i hematytu oraz obecność chlorytu trioktaedrycznego - klinochloru, wskazują na głębokie przeobrażenia diagenetyczne lub/i metamorficzne tych utworów. Procesy te prawdopodobnie nastąpiły na etapie głębokiego pogrzebienia ewaporatów cechsztyńskich w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy pragną podziękować Pani dr hab. Ewie Kmieciak oraz Panu mgr. inż. Wiesławowi Knapowi za umożliwienie i wykonanie analiz chemicznych.

Badania zostały wykonane i współfinansowane z badań statutowych nr 11.11.140.319.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

1. Red zuber formations (hematite zuber, Na4t) were found in the profile of borehole M-34 at the depths of 722 m and 1000 m. The formations were of clayey-salt type, with varying clay and halite proportions. The rock structure was not uniform. Halite clusters displayed granoblastic structures, while clay aggregates were showing a micrograin structure, typical for sedimentary rocks. The texture of studied zuber rocks was irregular and unordered. The rock matrix consisted of fine grain/small crystalline salt and clay mass, generally in gray-orange-brown colours (Figs. 4 and 5). The matrix con-

tained disorderly distributed orange-brown halite blasts, with the diameter of 2-20 mm, and diverse crumbs of clay substance, in red-brown and gray-green colours, 1-15 mm large.

2. The red-brown colour of clay was caused by the scattered iron oxide pigment, mainly of hematite (Fe_2O_3), as confirmed by the results of chemical analysis and X-ray testing (Table 2, Figs. 12 and 13).

3. The contents of water insoluble residuum ranged from 5.9 to 24.9% by weight, in the tested samples. Those values were similar to earlier results of the tests involving red zubers from the Mogilno Salt Mine (Wachowiak, Pitera, 2013). The results presented in Table 1 and Figs. 6 and 7 indicated that both samples, M34/722 and M34/1000, were dominated by grain components of insoluble parts, fraction < 0.1 mm (56-80% by weight). The proportions of fraction 0.1-1 mm were similar in both samples and did not exceed several per cent by weight. The proportions of the coarser fraction, > 1 mm, was changeable. In the red zuber originating from the depth of 722 m, the proportion of that fraction was 4.0%, while the proportion of the largest fraction was much higher in zuber collected from 1000 m and amounted to 24.8%. That was caused by a large share of water insoluble parts (24.4%), composed of hard chips of anhydrite-silt-carbonate rocks.

4. The mineral composition of red zuber was strongly dominated by halite (75-94%). The remaining rock mass contained clay minerals (trioctahedral chlorite - clinocllore and illite), quartz, anhydrite, magnesite, and hematite. The X-ray analysis of glycol samples clearly excluded the presence of swelling phases from the smectite group or mixed-package illite/smectite phases. Bromide, identified in trace quantities (0.02%, 200 ppm) in chemical analysis, did not create a separate mineral but rather occurred in the form of isomorphic substitutions in halite or in smaller quantities in silt minerals. This interpretation of red zuber's phase composition matches the results of previous studies concerning both Kłodawa (Ślizowski, 2005) and Mogilno (Wachowiak, Pitera, 2013) zubers.

5. According to the clayey-salt rock classification (Stasik, 1988), the red zuber sample from the depth of 722 m, with a 94% halite content, should be identified with clayey salt, while that from the depth of 1000 m, with a 74% halite content, with typical zuber.

6. The petrographic nature of zuber rocks, with their granoblastic structure of halite clusters and mineral composition, idiomorphically shaped crystals of quartz, magnesite, and hematite, with the presence of trioctahedral chlorite, indicated deep diagenetic and/or metamorphous transformations which probably occurred at the stage of deep burying of Zechstein evaporites, in the conditions of high temperature and pressure. That type of origin of the studied formations and their consequential petrographic-mineral nature allows us to say that the rocks are of metamorphic type.

LITERATURA / REFERENCES

- CEBULAK S., LANGIER-KUŹNIAROWA A., CZAPOWSKI G., BZOWSKA G., 2003. New Aspects of TA Application for Studies of Ca-Mg Carbonate Minerals Exemplified by Upper Permian Rocks. *Jour. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72: 405-411.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., 2002. Genesis of clayey salt (zuber) facies (Upper Permian and Middle Miocene case studies from Poland). *16th International Sedimentological Congress Abstract Volume (2002)*, Johannesburg 8–13 July: 71-72.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., TOMASSI-MORAWIEC H., LANGER-KUŹNIAR A., PERYT T. M., 2003. Generation of Mixed Salt-Siliciclastic Rocks. *Abstracts Book of 22nd Meeting of Sedimentology*, Opatija, 17-19 Septemeber 2003: 38
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., TOMASSI-MORAWIEC H., 2006. The clayey salts of epicontinental and foredeep basins (examples of the Upper Permian and the Middle Miocene from Poland). Abstracts of RCMNS Interim Colloquium, 7-9 September, Parma, Italy. *Acta Naturalia de "L" Ateneo Parmense"*, 42 (2): A.16 SS.2. Parma.
- CZAPOWSKI G., LANGER-KUŹNIARA., PERYT T. M., TOMASSI-MORAWIEC H., STARNAWSKA E., FIJAŁKOWSKA-MADER A., S. CEBULAK, MISIEK G., KOLONKO P., KOWALEWICZ W. M., WOWNIUK S., BUKOWSKI K., TOBOŁA T., SKOWROŃSKI L., DOBROSZYCKA T., 2002. Geneza zuberów cechsztynu (górnym perm) z obszaru Polski. Projekt KBN nr 9T12B 00219; 1-138. Warszawa.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., LANGER-KUŹNIAROWA A., PERYT T. M., 2002. Salt facies evolution of declining evaporitic basin (history of the Upper Permian succession in Poland). *16th International Sedimentological Congress Abstract Volume (2002)*, Johannesburg 8–13 July: 73.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., MISIEK G., 2008. Podział i występowanie górnopermskich skał zuberowych w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi i Energią*, 24 (3/2), (Przegląd Solny): 304-307.
- DADLEZ R., MAREK S., POKORSKI J. (red.) 1998. Atlas paleogeograficzny epikontynentalnego permu i mezozoiku w Polsce w skali 1:2 500 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- DADLEZ R., MAREK S., POKORSKI J., 2002. Mapa geologiczna Polski bez utworów kenozoiku 1: 1 000 000. Ministerstwo Środowiska i Państwowy Instytut Geologiczny, Wydawnictwo Kartograficzne Polskiej Agencji Ekologicznej, Warszawa.
- DROGOWSKI J., TADYCH J., 2006. Budowa geologiczna i zagospodarowanie wysadów solnych „Mogilno I” i „Góra” - stan aktualny i perspektywy. *Przegląd Geologiczny*, 54 (4): 306.
- MANECKI A., MUSZYŃSKI M. (red.), 2008. Przewodnik do petrografii. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- KRZYWIEC P. 2006. Tektonika solna na Niżu Polskim – wnioski z interpretacji danych sejsmicznych. *Przegląd Geologiczny*, 54 (4): 303-304.
- KRZYWIEC P., 2006. Structural inversion of the Pomeranian and Kujavian segments of the Mid-Polish Trough – Lateran variations In timing and structural style. *Geological Quarterly*, 50: 151 – 168.
- MIZERSKI W., 2014. Geologia Polski. Wydanie 5 zm. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- MUSZYŃSKI M., GAWĘŁ A., 1992. Tablice do identyfikacji minerałów metodą rentgenograficzną. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- STASIK I., 1988. W sprawie nomenklatury, terminologii i nazewnictwa skał solnych. *Prz. Geol.*, 6.
- SOKOŁOWSKI J., 1966. Rola halokinezy w rozwoju osadów mezozoicznych i kenozoicznych struktury Mogilna i synklinorium mogileńsko-łódzkiego. *Pr. Inst. Geol.*, 50, 112. Warszawa.
- ŚLIZOWSKI K. (red.), 2005. Badania laboratoryjne zuberów (iłoców solnych) dla oceny możliwości składowania odpadów promieniotwórczych w polskich wysadach solnych. Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków.
- PAWLIKOWSKI M., STASIK I., 1980. Studium nad zuberami Inowrocławia. *Prace Mineralogiczne*, 66: 35-43. Kom. Nauk Miner., PAN Kraków.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., 2006. Brom w skałach ilasto-solnych cechsztynu Polski. *Prz. Geol.*, 54 (6): 488-495.
- WACHOWIAK J., 1988. Studium mineralogiczne skał chemicznych i silikoklastycznych wysadu solnego Kłodawa. Pr. Dokt., maszynopis, Arch. Katedry Geologii Żyłowej i Górniczej: 1-171.
- WACHOWIAK J., PAWLIKOWSKI M., WILKOSZ P. 2012. Litostratygrafia ewaporatów cechsztyńskich w centralnej i północno-zachodniej części wysadu solnego Mogilno, na podstawie danych z otworów Z-9 i Z-17. *Geology, Geophysics & Environment*, 38 (2): 115 – 151.
- WACHOWIAK J., PITERA H., 2013. Analiza mineralogiczno-petrograficzna skał solnych otworu M-34 w złożu „Mogilno I” pod kątem optymalnej eksploatacji soli kamiennej oraz przydatności kawerny poeksploatacyjnej do magazynowania i składowania substancji. Archiwum Wydziału GGiOŚ AGH i IKS Solino S.A. Inowrocław.